

А.О. МАЙЗЕЛІС, аспірант, НТУ"ХП", м. Харків, Україна,

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ"ХП", м. Харків,
Україна,

Л.В. ТРУБНІКОВА, канд. техн. наук, ст. наук. спів., НТУ"ХП",
м. Харків, Україна

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ СПОЛУК МІДІ І НІКЕЛЮ НА КАТОДНИЙ ПРОЦЕС В АМІАЧНО-ПРОФОСФАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Представлені результати дослідження кінетичних закономірностей катодних процесів виділення нікелю й міді в змішаному пірофосфатно-аміачному розчині. Встановлено, що механізм виділення міді у розчинах, що мають концентрації сполук нікелю і міді при більшому значенні співвідношення, а також при осадженні на основу, що має більший вміст нікелю, відрізняється від механізму розряду міді в однойменних розчинах і на однойменній основі.

Представлены результаты исследования кинетических закономерностей катодных процессов выделения никеля и меди в смешанном пиофосфатно-аммиачном растворе. Установлено, что механизм выделения меди в растворах, имеющих концентрацию соединений никеля и меди при большем значении соотношения, а также при осаждении на основу с большим содержанием никеля, отличается от механизма разряда меди в одноименных растворах и на одноименной основе.

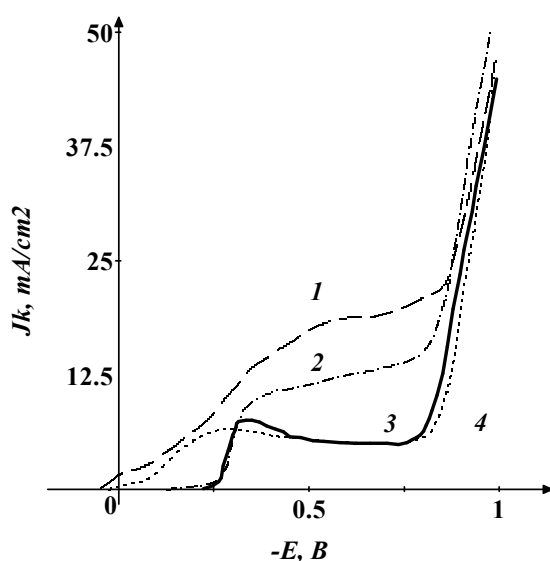
The kinetic laws of cathodic processes of nickel and copper electrodeposition in the mixed pyrophosphate-ammoniac solution are studied. We examine the mechanism of copper electrodeposition in the solutions with different values of the Ni^{2+} and Cu^{2+} concentrations. We show that the growth of the ratio of these concentrations, as well as using the substrates with greater nickel content, leads to considerable changes in the copper deposition mechanism, as compared to the case of pure cupric solutions and copper substrates.

Вступ. Для осадження декоративних і корозійно-стійких мідно-нікелевих сплавів використовують декілька комплексних електролітів [1, 2]. Більш поширені кислі цитратні електроліти і лужні пірофосфатні. У пірофосфатних електролітах сплав осаджується при більш негативних потенціалах, що, в порівнянні з цитратними електролітами, розширює сферу застосування покриття на більш електронегативні основи. Але осадження сплаву, що збагачений нікелем, протікає в пірофосфатному розчині в області інтенсивного виділення водню, вихід його за струмом, залежно від густини струму, може знижуватися до 20 – 50 %. Тому запропонований новий електроліт для осадження мід-

но-нікелевих покриттів, що містять додатковий ліганд – аміак, який деполяризує процес відновлення сполук нікелю з підвищенням виходу за струмом виділення нікель-мідного сплаву на 30 – 40 % [3].

Методика досліджень. Кінетичні закономірності катодних процесів на міді і нікелі в аміачно-пірофосфатному електроліті вивчали шляхом аналізу вольтамперограм і хронопотенціограм. Виміри проводили в триелектродній ячeyці за допомогою потенціостату ПІ-50.1. Площа поверхні робочих електродів з міді і нікелю становила 1 см^2 . У якості електрода порівняння використовували насичений хлоридсрібний електрод. Потенціали наведено відносно хлоридсрібного електроду.

Результати досліджень. Незважаючи на невелику різницю (15 мВ) в стаціонарних потенціалах (у присутності кисню, що розчинений в електроліті) міді й нікелю в електроліті для осадження сплаву, робочі області потенціалів відрізняються більш істотно (на 150 – 200 мВ) при виділенні міді на однійменної основі й на нікелі, як з перемішуванням (кр. 1 і 2 рис. 1), так і без нього (кр. 3 і 4).



3, 4 – без перемішування; 1, 2 – з перемішуванням.

Рис. 1. Катодні поляризаційні залежності на міді (1, 4) і нікелі (2, 3)

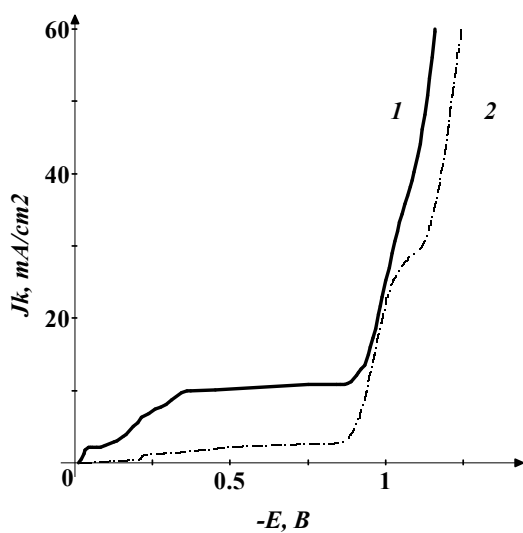
Введення в електроліт міднення іонів нікелю приводить до поліпшення якості мідного покриття. Покриття нікелем, легованим міддю, більш пластичні, ніж нікелеві. Це знаходиться у відповідності з результатами структурних досліджень, що наведені у [4].

При електрокристалізації нікелю в присутності міді атоми, що виділяються на катоді, осаджуються на виникаючих зародках і знижують їхній поверхневий натяг, що утрудняє подальший ріст кристалітів, і стимулює утворення нових зародків на менш активних центрах підложки.

Звідси, чим більше концентрація іонів міді в розчині, тим менше швидкість росту й, отже, розмір що утворюються кристалітів, але тем вище їхня щільність на поверхні катода. Зі збільшенням вмісту другого компонента в сплаві розмір зерен сплаву поступово зменшується, це підтверджує вже зроблений висновок про те, що соосадження з основним металом (міддю) легуючого нікелю збільшує число зародків на катоді й тим самим сприяє здрібнюванню структури отриманих покриттів.

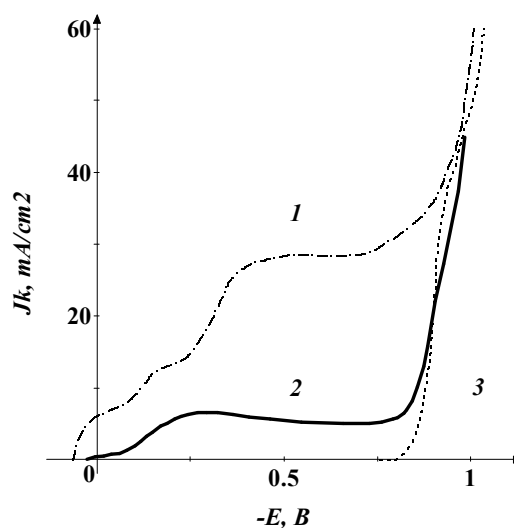
При однаковому сумарному вмісті іонів металів в електроліті, що містить більш високу концентрацію іонів міді при відповідному зменшенні вмісту іонів нікелю, стаціонарний потенціал зміщається в позитивну сторону, знижується поляризація виділення міді й збільшується граничний струм (рис. 2 а). В області потенціалів виділення сплаву, збагаченого нікелем, граничний струм маскується виділенням водню.

Поляризаційні залежності в умовах однакової сумарної концентрації іонів металів (рис. 2 а) відображають різний механізм виділення міді роздільно і в сплав і більшу поляризуємість виділення нікелю в сплав в порівнянні з роздільним виділенням.



а

$[\text{Cu}^{2+}]: [\text{Ni}^{2+}]$: 1 – 1:1,5; 2 – 1:14.



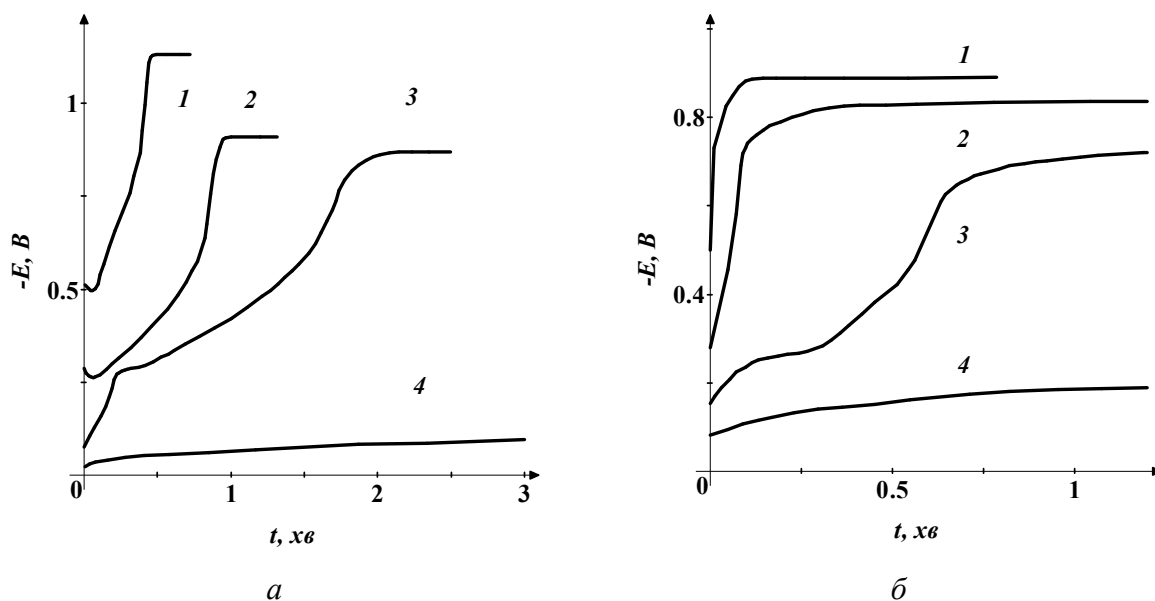
б

$[\text{Cu}^{2+}]: [\text{Ni}^{2+}]$: 1 – 1:0; 2 – 1:2,5; 3 – 0:1.

Рис. 2. Вплив співвідношення концентрацій іонів металів на катодні поляризаційні залежності

Катодні хронопотенціограми свідчать про те, що в області потенціалів виділення міді основа перекривається покриттям постійного складу (кр. 4 рис. 3 а). При збільшенні катодної густини струму ближче до граничної потенціал при осадженні покриття стає більше негативним, мідний шар перекривається сплавом (кр. 3).

В електроліті з переважним вмістом іонів нікелю в порівнянні з іонами міді (рис. 3 б) при більш високих значеннях густини струму мідна основа швидше перекривається нікель-мідним сплавом (кр. 1 і 2).



$j_k, \text{mA/cm}^2$: 1 – 100; 2 – 90; 3 – 70; 4 – 10. $j_k, \text{mA/cm}^2$: 1 – 90; 2 – 50; 3 – 20; 4 – 10
 $[Cu^{2+}]:[Ni^{2+}]$: а – 1:1,5; б – 1:14.

Рис. 3 – Катодні хронопотенціограми виділення сплаву

Висновки.

Таким чином, встановлено, що покриття сплавами, збагаченими міддю або нікелем, мають більш дрібнокристалеву структуру, ніж покриття окремими металами.

Механізм виділення міді у розчинах, що мають концентрації сполук нікелю і міді при більшому значенні співвідношення, а також при осадженні на основу, що має більший вміст нікелю, відрізняється від механізму розряду міді в однойменних розчинах і на однойменній основі.

Результати дослідження впливу співвідношення концентрацій сполук міді і нікелю в аміачно-пірофосфатному електроліті дозволяють вибрати оптимальні параметри для осадження покриттів сплавами заданого складу.

Список літератури: 1. Якименко Г.Я. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технологія одержання: навч. посіб. для студ. ВНЗ / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б.І. Байрачного. – Х.: НТУ «ХП», 2009. – 148 с. 2. Якименко Г. Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: підручник / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б.І. Байрачного. – Х.: НТУ «ХП», 2006. – 272 с. 3. Деклар. патент на корисну модель 48590 України, МПК C25D 3/56, C25D 5/10, C25D 7/00. Спосіб електроосадження нікель-мідного покриття / Майзеліс А.О., Трубнікова Л.В., Байрачний Б.І., Девізенко О.Ю.; заявитель и патентообладатель НТУ «ХП». – № u 2009 09930; заявл. 29.09.2009; опубл. 25.03.2010; Бюл. № 6. 4. Захаров М.С. Структура электролитических сплавов Cu-Ni, полученных из трилонатных растворов / [М.С. Захаров, О.В. Девяткова, В.В. Поветкин и др.] // Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, № 6. – С. 82 – 86.

Надійшла до редколегії 31.05.10

УДК 541.138.2

О.В. ЛИНЮЧЕВА, докт. техн. наук, доц., НТУУ «КПИ», Киев, Украина

А.И. БУКЕТ, канд. техн. наук, доц., НТУУ «КПИ», Киев, Украина

А.И. КУШМИРУК, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., НТУУ «КПИ», Киев, Украина

Ю.С. МИРОШНИЧЕНКО, студентка, НТУУ «КПИ», Киев, Украина

О.В. НАГОРНЫЙ, аспирант, НТУУ «КПИ», Киев, Украина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ СЕНСОРА И ГЕНЕРАТОРА ГАЗА

Розроблено модуль у складі амперометричного сенсора і генератора хлору. Генератор призначено для дистанційного тестування і скорочення тривалості перехідних процесів сенсора. Показано, що з метрологічної точки зору паралельне розміщення сенсора і генератора в одній площині має перевагу над тандемним осьовим, проте змушує використовувати нестандартні корпуси збільшених габаритних розмірів.

Разработан модуль в составе амперометрического сенсора и генератора хлора. Генератор предназначен для дистанционного тестирования и сокращения продолжительности переходных процессов сенсора. Показано, что с метрологической точки зрения параллельное размещение сенсора и генератора в одной плоскости имеет преимущество над тандемным осевым, которое однако вынуждает использовать нестандартные корпуса увеличенных габаритных размеров.